

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT  
67056 Ludwigshafen  
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 16 November 2000 (16.11.00)	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
Applicant's or agent's file reference 0050/050783	
International application No. PCT/EP00/09630	
International filing date (day/month/year) 02 October 2000 (02.10.00)	
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 05 October 1999 (05.10.99)
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al	

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
05 Octo 1999 (05.10.99)	199 47 868.6	DE	07 Nove 2000 (07.11.00)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 740.14.35

Authorized officer

M. Lingner

Telephone No. (41-22) 338.83.38

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
 US Department of Commerce  
 United States Patent and Trademark  
 Office, PCT  
 2011 South Clark Place Room  
 CP2/5C24  
 Arlington, VA 22202  
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
 in its capacity as elected Office

<b>Date of mailing</b> (day/month/year) 14 June 2001 (14.06.01)	<b>Applicant's or agent's file reference</b> 0050/050783
<b>International application No.</b> PCT/EP00/09630	<b>Priority date</b> (day/month/year) 05 October 1999 (05.10.99)
<b>International filing date</b> (day/month/year) 02 October 2000 (02.10.00)	
<b>Applicant</b> MÜLLER-ENGEL, Klaus, Joachim et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:  
 24 March 2001 (24.03.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Charlotte ENGER Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

101.089065 (08907)  
**Translation**

## PATENT COOPERATION TREATY

**PCT**

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

RECEIVED

OCT 07 2002

TECH CENTER 1600/2900

2

Applicant's or agent's file reference 0050/050783	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/09630	International filing date (day/month/year) 02 October 2000 (02.10.00)	Priority date (day/month/year) 05 October 1999 (05.10.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07B 63/04		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☒ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of 3 sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☒ Certain defects in the international application
- VIII ☒ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 24 March 2001 (24.03.01)	Date of completion of this report 11 January 2002 (11.01.2002)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/09630

## I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-8, as originally filed,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☒ the claims, Nos. \_\_\_\_\_, as originally filed,  
 Nos. \_\_\_\_\_, as amended under Article 19,  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 Nos. 1-13, filed with the letter of 06 September 2001 (06.09.2001),  
 Nos. \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_, as originally filed,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the demand,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_,  
 sheets/fig \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

**I. Basis of the report**

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

1. Claim 13 submitted with the letter of 5 September 2001 does not meet the requirements of PCT Articles 19(2) and 34(2)(b). The feature "alkyl succinicanhydride having a relative molar mass of average number" was not disclosed in the original application: Firstly, the "alkyl succinicanhydride" could be further substituted, secondly, the second paragraph on page 4 of the description discloses only isolated examples of relative molar masses that cannot be converted to an interval.
2. Therefore, this report will not take Claim 13 into consideration. Claims 1-12 submitted on 6 September 2001 and the original claims are identical.

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/EP 00/09630

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

This report makes reference to the following documents:

D1: US-A-5 496 875

D2: EP-A-0 765 856.

- Document D1 discloses (column 8, paragraph 29) compounds of the formula (I) as intermediate products in the synthesis of stabilizing compounds. Mixtures of (I) and unsaturated monomers were not disclosed.

Accordingly, Claims 1-12 cannot be novel (PCT Article 33(2)).

- The stabilizing properties of nitroxyl radicals during the chemical and physical treatment of acrylic acids are known from D2. According to Table 2, the use of these certain nitroxyl radicals for stabilizing compounds that contain ethylenically unsaturated groups is better than the stabilizing properties of TEMPO (see first and third lines, 19 vs. 25 minutes).

Therefore, an inventive step is recognized for the subject matter of Claims 1-12.

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.  
PCT/EP 00/09630

## VII. Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

1. Contrary to PCT Rule 5.1(a)(ii), the description does not cite D2 and or indicate the relevant prior art disclosed therein.

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 00/09630

## VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. The description (examples and page 4, lines 21-27) contradicts the subject matter of the claims: In formulas (I) and (II), R5 can maximally be C30-alkyl. If R5 were C30-alkyl, the corresponding succinicanhydride would be C<sub>34</sub>H<sub>64</sub>O<sub>3</sub> (molecular weight 496). According to their molecular weight, GP 104, GP 105 and GP 106 must contain R5 > C30. In the light of this contradiction, it is not clear which compounds of the general formula (I) and (II) are contained in the claims (PCT Article 6).



(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
12. April 2001 (12.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/25173 A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07B 63/04,  
C09K 15/30, C07C 51/50

Mundenheimer Strasse 170, 67061 Ludwigshafen (DE).  
SCHRÖDER, Jürgen [DE/DE]; Niedererdstrasse 20,  
67071 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/09630

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-  
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:  
2. Oktober 2000 (02.10.2000)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, US.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,  
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, SE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
199 47 868.6 5. Oktober 1999 (05.10.1999) DE

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen.

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen  
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on  
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe  
der PCT-Gazette verwiesen.

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): MÜLLER-EN-  
GEL, Klaus, Joachim [DE/DE]; Bahnhofstrasse 82,  
76297 Stutensee (DE). NESTLER, Gerhard [AT/DE];

(54) Title: TREATMENT OF MIXTURES THAT CONTAIN AT LEAST ONE COMPOUND WITH AT LEAST ONE ETHYLENICALLY UNSATURATED GROUP

(54) Bezeichnung: BEHANDLUNG VON GEMISCHEN, DIE WENIGSTENS EINE ETHYLENISCH UNGESÄTTIGTE VER-  
BINDUNG ENTHALTEN

(57) Abstract: The invention relates to the chemical and/or physical treatment of mixtures that contain monomers having at least one ethylenically unsaturated group in the presence of the reaction products of alkyl succinic acid anhydrides and stable N-oxyl radicals that have one hydroxy group.

(57) Zusammenfassung: Die chemische und/oder physikalische Behandlung von wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufweisenden Monomere enthaltenden Gemischen im Beisein der Umsetzungsprodukte von Alkylbernsteinsäureanhydriden und ein Hydroxygruppe aufweisenden stabilen N-Oxyl-Radikalen.

WO 01/25173 A1

## BEHANDLUNG VON GEMISCHEN, DIE WENIGSTENS EINE ETHYLENISH UNGESÄTTIGTE VERBINDUNG ENTHALTEN

5

### Beschreibung

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren der chemischen und/oder physikalischen Behandlung von Gemischen, die wenigstens eine chemische Verbindung mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe enthalten.

Chemische Verbindungen, die wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe enthalten (Monomere) sind allgemein bekannt und bilden wichtige Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Polymerisaten (z.B. durch radikalische Polymerisation), die u.a. als Klebstoffe oder als Bindemittel Verwendung finden.

Im Rahmen der Herstellung von Monomeren wie z. B. (Meth)acrylsäure ("Meth)acryl-" wird in dieser Schrift verkürzend für "Acryl- oder Methacryl-" verwendet), Ester der (Meth)acrylsäure, Nitrile der (Meth)acrylsäure oder Styrol ist es in an sich bekannter Weise immer wieder erforderlich, Gemische, die wenigstens ein Monomer enthalten, chemischen und/oder physikalischen Behandlungen zu unterwerfen.

Beispielhaft genannt sei die Veresterung von (Meth)acrylsäure mit ein- oder mehrwertigen Alkanolen (vgl. z. B. EP-A 463 434) oder die rektifikative Behandlung von (Meth)acrylsäure enthaltenden Gemischen (vgl. z. B. DE-A 19 810 962 oder EP-A 648 732).

Nachteilig an diesen bekannten Verfahren der chemischen und/oder physikalischen Behandlung von Gemischen, die wenigstens eine chemische Verbindung mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe enthalten, ist, daß Monomere zur unerwünschten radikalischen Polymerisation neigen, weshalb die Verfahren der chemischen und/oder physikalischen Behandlung von Gemischen, die wenigstens eine chemische Verbindung mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe enthalten, üblicherweise im Bei- sein von radikalischen Polymerisationsinhibitoren durchgeführt werden. Als solche radikalischen Polymerisationsinhibitoren sind z. B. Nitroxyl-Radikale (Verbindungen die wenigstens eine  $>\text{N-O}\bullet$ -Gruppe aufweisen) bekannt (vgl. z. B. WO 9 921 893 und US-A 4 670 131).

45

- Aber auch bei Mitverwendung von radikalischen Polymerisationsinhibitoren läßt sich eine unerwünschte radikalische Polymerisation von Monomeren häufig nicht ausschließen, weshalb bei Verfahren der chemischen und/oder physikalischen Behandlung von
- 5 Gemischen, die wenigstens eine chemische Verbindung mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe enthalten, neben Polymerisationsinhibitoren häufig noch Substanzen zugesetzt werden, die in unerwünschter Weise gebildetes Polymerisat in Schwebe halten, d. h., eine Ausbildung von Polymerisatablagerungen auf
- 10 z. B. Behälterwänden, Kolonnenböden oder Verdampferoberflächen verhindern sollen. Derartige Substanzen werden als Antifoulingmittel bezeichnet (vgl. z. B. US-A 3 271 296).

- Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand vor diesem Hintergrund darin, Verfahren der chemischen und/oder physikalischen Behandlung von Gemischen, die wenigstens eine chemische Verbindung mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe enthalten, zur Verfügung zu stellen, die im Beisein von Substanzen durchgeführt werden, die einerseits hervorragende radikalische
- 20 Polymerisationsinhibitoren und andererseits hervorragende Antifoulingmittel bilden.

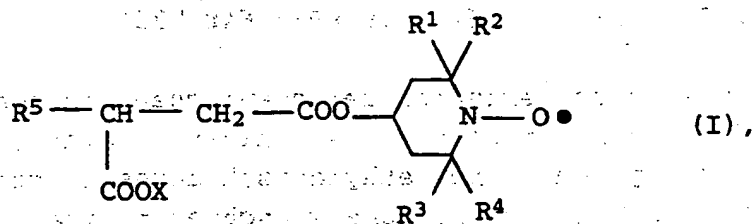
- Demgemäß wurde ein Verfahren der chemischen und/oder physikalischen Behandlung von Gemischen, die wenigstens eine chemische Verbindung mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe
- 25 enthalten, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß es im Beisein von wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formeln (I) oder (II) durchgeführt wird.

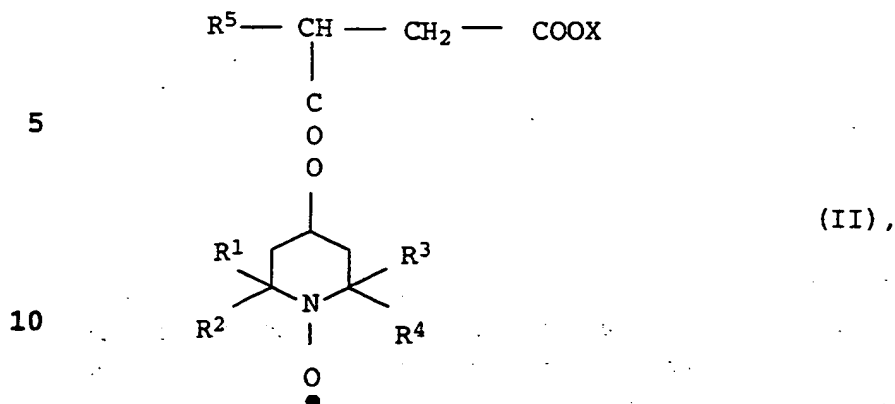
30

35

40

45





mit X. = H, ein Alkalimetall und/oder Ammonium  
15 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> = unabhängig voneinander C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl  
und  
R<sup>5</sup> = C<sub>8</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkyl,

durchgeführt wird.

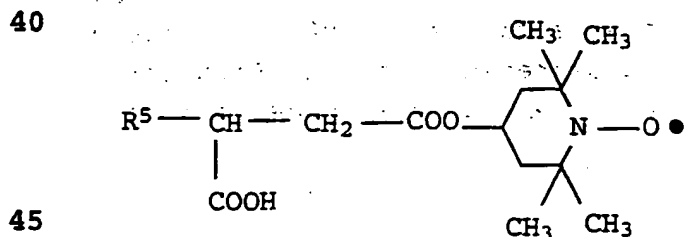
20 Verbindungen der allgemeinen Formeln (I), (II) sind z. B. aus der US-A 5 496 875 bekannt und werden dort als Zwischenprodukte zur Herstellung von Licht- und Hitzestabilisatoren von Polymerisaten empfohlen.

25 Als Alkalimetall X kommen erfindungsgemäß insbesondere Na und K in Betracht. Die Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> können unabhängig voneinander Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl oder tert.-Butyl bedeuten. Erfindungsgemäß geeignet sind demnach

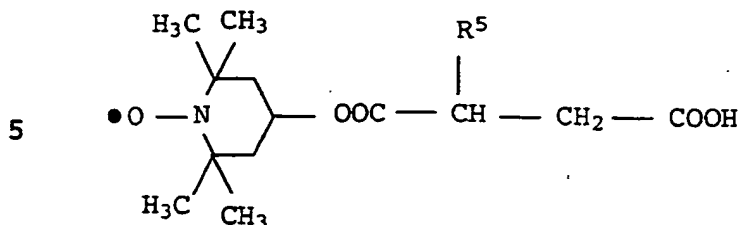
30 auch Verbindungen (I), (II), in denen alle Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> Methyl oder in denen alle Reste R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> Ethyl sind. R<sup>5</sup> kann unter anderem C<sub>15</sub>- bis C<sub>25</sub>-Alykl oder C<sub>17</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alykl bedeuten.

35 Die Herstellung von Verbindungen (I), (II) kann ebenfalls der  
US-A 5 496 875 entnommen werden.

### Zur Herstellung der Verbindungen



bzw.



können z. B. die entsprechenden Alkylbernsteinsäureanhydride bei  
 10 Temperaturen von 60 bis 120°C mit 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-  
 piperidin-N-oxyl (HTEMPO) umgesetzt werden. In der Regel wird man  
 dazu das Molverhältnis von Anhydrid: N-oxyl zu 0,8 bis 1,5 : 1  
 wählen. Vorzugsweise führt man die Umsetzung in Abwesenheit eines  
 Lösungsmittel durch. Als solche geeigneten Lösungsmittel kommen  
 15 beispielsweise in Betracht aromatische und/oder aliphatische  
 Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol und Cyclohexan, aber auch  
 Diphenylether, Dialkylphthalate, Dialkylacetamide und N-Alkylpyr-  
 rolidone. Die Reaktionszeit beträgt in der Regel 0,1 - 5 Stunden.  
 Mit Vorteil erfolgt die Synthese unter wasserfreien Bedingungen.

20

Als Alkylbernsteinsäureanhydride können z. B. Verbindungen wie  
 Tetrapropenylbernsteinsäureanhydrid (z. B. GP 103 der Fa.  
 CONDEA), n-Alkenylbernsteinsäureanhydrid mit einer zahlen-  
 mittleren Molmasse ( $M_n$ ) von ca. 520 (z. B. GP 104 der Fa. CONDEA),  
 25 Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid mit  $M_n$  ca. 850 (z. B. GP 105  
 der Fa. CONDEA) oder  $M_n$  ca. 1400 (z. B. GP 106 der Fa. CONDEA)  
 verwendet werden.

Mögliche, wenigstens eine ethylenisch ungesättigte Gruppe aufwei-  
 30 sende Verbindungen können im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfah-  
 rens z. B. Styrol, Butadien, Ethylen, Vinylether, Vinylester,  
 Acrylsäure, Methacrylsäure, Alkylester (insbesondere  $C_1$ - bis  
 $C_8$ -Alkyl) der Acrylsäure und Methacrylsäure, Methacrylnitril,  
 Acrylnitril oder N-Vinylpyrrolidon sein.

35

Bezogen auf die Menge der im erfindungsgemäß zu behandelnden  
 Gemisch enthaltenen Monomeren werden die erfindungsgemäß mitzu-  
 verwendenden Verbindungen I, II in der Regel in Mengen von 50 bis  
 1000 gew.ppm eingesetzt. Selbstverständlich kann die Einsatzmenge  
 40 in entsprechender Weise bezogen aber auch bis zu 2000 oder bis zu  
 3000 gew.ppm und mehr betragen. Selbstredend kann die Einsatz-  
 menge in geeigneten Fällen aber auch weniger als 50 gew.ppm be-  
 tragen.

45

Vorzugsweise wird man die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen (I), (II) so wählen, daß sie in der benötigten Einsatzmenge im erfindungsgemäß zu behandelnden Gemisch löslich sind.

5

In der Regel wird man erfindungsgemäß Gemische aus Verbindungen I und II verwenden.

- Selbstverständlich können die Verbindungen I und II in den
- 10 erfindungsgemäßen Verfahren auch im Gemisch mit anderen, bekannten, Polymerisationsinhibitoren und/oder Antifoulingmitteln zum Einsatz kommen. Als solche kommen u.a. in Betracht: Luft, Hydrochinon, Hydrochinonmonoethylether (MEHQ), Paranitrosophenol, Paramethoxyphenol, Phenothiazin (PTZ), Phenylendiamine,
- 15 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl (HTEMPO), organische Sulfonsäuren (z. B. die in der EP-A 648 732 veröffentlichten), Tenside (z. B. die in der DE-A 19810962 erwähnten) sowie alle in der WO 9921893 genannten Polymerisationsinhibitoren.
- 20 Günstige Kombinationen sind z.B.

- a) Verbindungen I, II / PTZ;
- b) Verbindungen I, II / PTZ / MEHQ;
- c) Verbindungen I, II / PTZ / MEHQ / HTEMPO;
- 25 d) Verbindungen I, II / MEHQ / HTEMPO;
- e) Verbindungen I, II / MEHQ;
- f) Verbindungen I, II / MEHQ / HTEMPO.

- Bei der erfindungsgemäßen chemischen Behandlung kann es sich z.B.
- 30 um eine an sich bekannte chemische Umsetzung eines Monomeren unter Erhalt der wenigstens einen ethylenisch ungesättigten Gruppe handeln. Als Beispiel wurde bereits die Veresterung von z.B. (Meth)acrylsäure mit Alkanolen genannt. Bei der erfindungsgemäßen physikalischen Behandlung kann es sich zum Beispiel um
- 35 Extraktionsverfahren, Destillationsverfahren, Rektifikationsverfahren, Absorptionsverfahren oder Kristallisationsverfahren handeln.

- Dabei kann es sich bei den erfindungsgemäß zu behandelnden
- 40 Gemischen z. B. um reine Monomergemische aber auch um Gemische aus Monomeren und von Monomeren verschiedenen Substanzen handeln. In der Regel beträgt der Gewichtsanteil der Monomeren an den erfindungsgemäß zu behandelnden Gemischen wenigstens 5 Gew.-%, oder wenigstens 10 Gew.-%, oder wenigstens 15 Gew.-% bzw.
- 45 25 Gew.-% oder 40 Gew.-%.

Insbesondere kann das erfindungsgemäß zu behandelnde Gemisch zu  $\geq$  95 Gew.-% aus (Meth)acrylsäure bestehen.

Unter anderem eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren zur  
5 rektifikativen Abtrennung von (Meth)acrylsäure aus einem  
(Meth)acrylsäure und eine höher als (Meth)acrylsäure siedende  
organische Flüssigkeit als Hauptbestandteile enthaltenden  
Gemisch, wie es in der DE-A 19810962 beschrieben ist. Dabei  
können die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen I, II an  
10 allen Stellen der rektifikativen Abtrennung zugeführt werden, an  
denen die WO 9921893 einen Tensidzusatz empfiehlt. Bei Bedarf  
können sie gemeinsam mit Tensiden angewendet werden. Häufig wird  
man die Verbindungen I, II in (Meth)acrylsäure gelöst zusetzen.  
Darüber hinaus eignet sich die erfindungsgemäße Verfahrensweise  
15 auch bei den Verfahren der destillativen Reinigung von  
Roh-(Meth)acrylsäure, wie sie in der EP-A 648 732 beschrieben  
sind. Dabei können die erfindungsgemäß einzusetzenden  
Verbindungen I, II alternativ oder gemeinsam mit den in der  
EP-A 648 732 verwendeten Polymerisationsinhibitoren und Sulfon-  
20 säuren verwendet werden.

#### Beispiele

- a) Jeweils 1 g einer mit 300 gew.ppm Phenothiazin stabilisierten  
25 Roh-Acrylsäure, die durch katalytische Gasphasenoxidation von  
Acrolein gemäß Beispiel B1 der DE-A 4 302 991 und  
anschließende Aufarbeitung des Reaktionsgasgemisches gemäß  
Beispiel B1 der DE-A 2 136 396 erhalten worden war, wurde  
luftgesättigt mit verschiedenen Mengen verschiedener  
30 Polymerisationsinhibitoren und/oder Antifoulingmittel in  
einem Probenröhrchen vermischt.  
Anschließend wurden jeweils 5 mg Azobisisobutyronitril  
(radikalischer Polymerisationsinitiator) zugegeben und die  
Proben offen im Wasserbad bei 60°C temperiert.  
35  
Dann wurde die Zeitdauer ermittelt, die verging, bis die  
Probe zu polymerisieren begann (Detektor: die frei werdende  
Polymerisationswärme). Die in Abhängigkeit vom zugesetzten  
Polymerisationsinhibitor und/oder Antifoulingmittel  
40 erhaltenen Zeiten zeigt die nachfolgende Tabelle 1. Die Men-  
genangaben beziehen sich auf die Gesamtmenge des Gemischs.  
Bei Verzicht auf jeglichen zusätzlichen Inhibitor- und/oder  
Antifoulingzusatz (d.h., bei alleiniger Verwendung der Aus-  
gangs-Roh-Acrylsäure) betrug die Zeitdauer 19 min.

Tabelle 1

	Zugesetztes Mittel	Zeit (min)
5	300 gew.ppm GP 103 (von CONDEA)	19
	600 gew.ppm GP 104 (von CONDEA)	20
	300 gew.ppm HTEMPO	25
	300 gew.ppm GP 103 (von CONDEA) und 300 gew.ppm HTEMPO	24
10	600 gew.ppm des Umsetzungsproduktes von GP 103 (von CONDEA) mit HTEMPO	24

Bemerkenswerterweise wird die die radikalische Polymerisation inhibierende Wirkung von HTEMPO durch die chemische Anbindung von GP 103 nicht beeinträchtigt.

b) In eine kontinuierlich zu betreibende Rektifikationseinheit aus Glas, deren Verdampfer ein Konvektionsumlaufverdampfer war, der mittels einer metallischen, elektrisch beheizbaren Kerze beheizt wurde, wurden über den Verdampfer kontinuierlich 137 g/h einer Roh-Acrylsäure zugeführt, die durch katalytische Gasphasenoxidation von Acrolein gemäß Beispiel B1 der DE-A 4 302 991 und anschließende Aufarbeitung der Reaktionsgase gemäß Beispiel B1 der DE-A 2 136 396 erhalten worden war und der vor der Zufuhr in den Verdampfer 1100 gew.ppm Aminoguanidinhydrogencarbonat (als Aldehydfänger) und die zu testenden Polymerisationsinhibitoren und/oder Antifoulingmittel (vgl. Tabelle 2) zugesetzt wurden. Die Temperatur im Kreisdampfer betrug 78°C, der Druck am Kopf der Kolonne lag bei 100 mbar. Die Kolonne war 1,5 m lang und mit Raschigringen (5 mm, Glas) gefüllt.

Das über die Kolonne ausgeschleuste Gemisch aus in der Roh-Acrylsäure enthaltenen Leichtsiedern wie Essigsäure und Wasser sowie geringen Mengen an Acrylsäure wurde kondensiert. 25 g/h des Kondensats wurden ausgeschleust und der Rest als Rücklauf am Kolonnenkopf wieder zugeführt. Zur Stabilisierung der Kolonne wurde an deren Kopf eine Lösung von 5000 gew.ppm Phenothiazin in reiner Acrylsäure aufgegeben (20 ml/h). Das von den Leichtsiedern weitgehend befreite Sumpffprodukt wurde standgeregelt aus dem Verdampfer entfernt. Während der Rektifikation trat auf der Heizkerze Belagsbildung auf, deren Menge in Abhängigkeit vom zu testenden Polymerisationsinhibitor und/oder Antifoulingmittel nach einer Betriebsdauer von jeweils 40 h ausgewogen wurde. Die erhaltenen Ergebnisse zeigt die Tabelle 2.



Tabelle 2

	Zugesetztes Mittel	Belagsbildung
5	100 gew.ppm HTEMPO	7,7 g
	100 gew.ppm HTEMPO und 100 gew.ppm GP 103 (von CONDEA)	4,2 g
	200 gew.ppm des Umsetzungsproduktes von GP 103 (von CONDEA) mit HTEMPO	1,4 g
10	400 gew.ppm des Umsetzungsproduktes von GP 104 (von CONDEA) mit HTEMPO	1,1 g
	600 gew.ppm des Umsetzungsproduktes von GP 105 (von CONDEA) mit HTEMPO	1,2 g

- 15 Bemerkenswerterweise wirken die erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen I, II nicht nur in hervorragender Weise als Polymerisationsinhibitoren, sondern auch als ausgezeichnete Anti-foulingmittel.

20

25

30

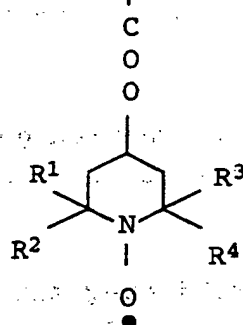
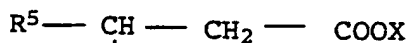
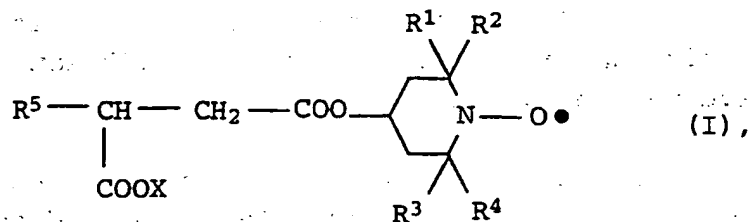
35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren der chemischen und/oder physikalischen Behandlung von Gemischen, die wenigstens eine chemische Verbindung mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß es im Beisein von wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formeln (I), (II)

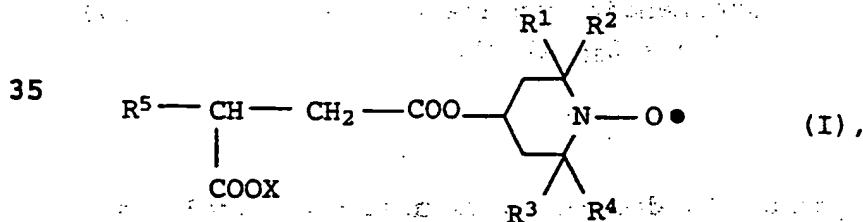


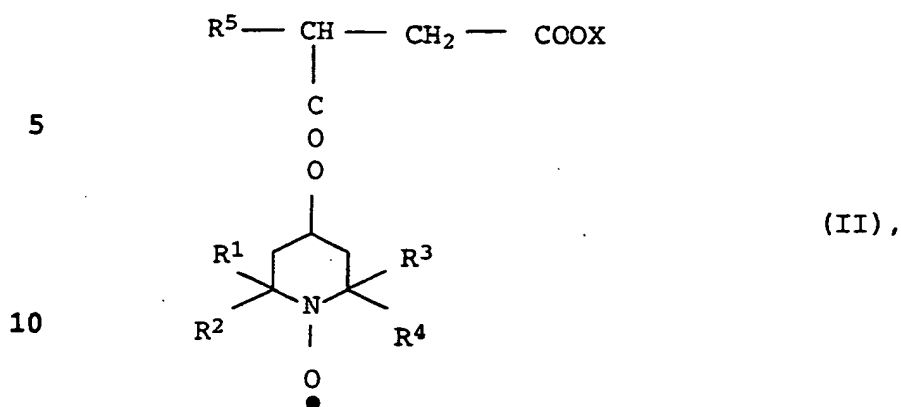
mit X = H, ein Alkalimetall und/oder Ammonium,  
 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> = unabhängig voneinander C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl  
 und R<sup>5</sup> = C<sub>8</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkyl,

durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wenigstens eine chemische Verbindung mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, Methacrylnitril, Styrol, ein Ester der Acrylsäure und/oder ein Ester der Methacrylsäure ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das zu behandelnde Gemisch ein (Meth)acrylsäure und eine höher als (Meth)acrylsäure siedende organische Flüssigkeit als Bestandteile enthaltendes Gemisch ist.
- 5 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das zu behandelnde Gemisch zu  $\geq 95$  Gew.-% aus (Meth)acrylsäure besteht.
- 10 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um ein Rektifikations-, Extraktions- oder Absorptionsverfahren handelt.
- 15 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  entweder alle Methyl und/oder alle Ethyl sind.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß  $X = H$  ist.
- 20 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es bei einer Temperatur von 100 bis 200°C durchgeführt wird.
- 25 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es bei einem Druck  $\leq 100$  mbar durchgeführt wird.
- 30 10. Gemisch, das wenigstens eine chemische Verbindung mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe und wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formeln (I), (II)





15 mit X = H, ein Alkalimetall und/oder Ammonium,  
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> = unabhängig voneinander C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl  
und R<sup>5</sup> = C<sub>8</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkyl,

enthält.

- 20 11. Gemisch nach Anspruch 10, bei dem die wenigstens eine chemische Verbindung mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, Methacrylnitril, Styrol, Ester der Acrylsäure und Ester der Methacrylsäure.
- 25
12. Gemisch nach Anspruch 10 oder 11, wobei R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> entweder alle Methyl und/oder alle Ethyl sind.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 00/09630

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C07B63/04 C09K15/30 C07C51/50

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C07B C09K C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

BEILSTEIN Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 178 168 A (AMOCO) 16 April 1986 (1986-04-16) page 5, line 30 -page 8, line 30; examples	1,10
A	EP 0 765 856 A (RIEMENSCHNEIDER) 2 April 1997 (1997-04-02) page 4, line 45 -page 6, line 59; examples	1,10
A	US 5 496 875 A (V. BORZATTA) 5 March 1996 (1996-03-05) cited in the application column 1, line 19 -column 5, line 12	1,10
A	US 3 271 296 A (G. A. GONZALEZ) 6 September 1966 (1966-09-06) cited in the application column 1, line 9 -column 3, line 45	1,10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 February 2001

Date of mailing of the international search report

05/03/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Wright, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 00/09630

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 271 296 A (G. A. GONZALEZ) 6 September 1966 (1966-09-06) cited in the application column 1, line 9 - column 3, line 45	1, 10

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/09630

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 178168	A	16-04-1986	AT 49588 T DE 3575418 D JP 61126050 A	15-02-1990 22-02-1990 13-06-1986
EP 765856	A	02-04-1997	JP 9124713 A US 5728872 A	13-05-1997 17-03-1998
US 5496875	A	05-03-1996	IT 1264946 B BE 1008476 A BR 9402818 A CA 2128067 A DE 4424706 A ES 2099024 A FR 2709127 A GB 2280434 A,B JP 7070063 A MX 9405412 A NL 9401175 A SK 83994 A	17-10-1996 07-05-1996 04-04-1995 17-01-1995 19-01-1995 01-05-1997 24-02-1995 01-02-1995 14-03-1995 31-01-1995 16-02-1995 08-03-1995
US 3271296	A	06-09-1966	NONE	

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT

### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts <b>0050/050783</b>	<b>WEITERES VORGEHEN</b>	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen <b>PCT/EP 00/ 09630</b>	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) <b>02/10/2000</b>	(Frühestes) Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) <b>05/10/1999</b>
Anmelder  <b>BASF AKTIENGESELLSCHAFT</b>		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 3 Blätter.

☒ Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

#### 1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.
- ☐ Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.
- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das
- ☐ in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

2. ☐ Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen (siehe Feld I).

3. ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung (siehe Feld II).

#### 4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

- ☐ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
- ☒ wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

**BEHANDLUNG VON GEMISCHEN, DIE WENIGSTENS EINE ETHYLENISCH UNGESÄTTIGTE VERBINDUNG ENTHALTEN**

#### 5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

- ☒ wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
- ☐ wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der **Zeichnungen** ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. —

- ☐ wie vom Anmelder vorgeschlagen ☐ keine der Abb.
- ☐ weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.
- ☐ weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. donales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09630

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07B63/04 C09K15/30 C07C51/50

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07B C09K C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

BEILSTEIN Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 178 168 A (AMOCO) 16. April 1986 (1986-04-16) Seite 5, Zeile 30 -Seite 8, Zeile 30; Beispiele	1,10
A	EP 0 765 856 A (RIEMENSCHNEIDER) 2. April 1997 (1997-04-02) Seite 4, Zeile 45 -Seite 6, Zeile 59; Beispiele	1,10
A	US 5 496 875 A (V. BORZATTA) 5. März 1996 (1996-03-05) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 19 -Spalte 5, Zeile 12	1,10
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- \*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- \*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- \*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Februar 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

05/03/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Wright, M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte. Joneses Aktenzeichen

PCT/EP 00/09630

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 271 296 A (G. A. GONZALEZ) 6. September 1966 (1966-09-06) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 9 - Spalte 3, Zeile 45	1,10

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/09630

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 178168	A	16-04-1986	AT	49588 T	15-02-1990
			DE	3575418 D	22-02-1990
			JP	61126050 A	13-06-1986
EP 765856	A	02-04-1997	JP	9124713 A	13-05-1997
			US	5728872 A	17-03-1998
US 5496875	A	05-03-1996	IT	1264946 B	17-10-1996
			BE	1008476 A	07-05-1996
			BR	9402818 A	04-04-1995
			CA	2128067 A	17-01-1995
			DE	4424706 A	19-01-1995
			ES	2099024 A	01-05-1997
			FR	2709127 A	24-02-1995
			GB	2280434 A, B	01-02-1995
			JP	7070063 A	14-03-1995
			MX	9405412 A	31-01-1995
			NL	9401175 A	16-02-1995
			SK	83994 A	08-03-1995
US 3271296	A	06-09-1966	KEINE		

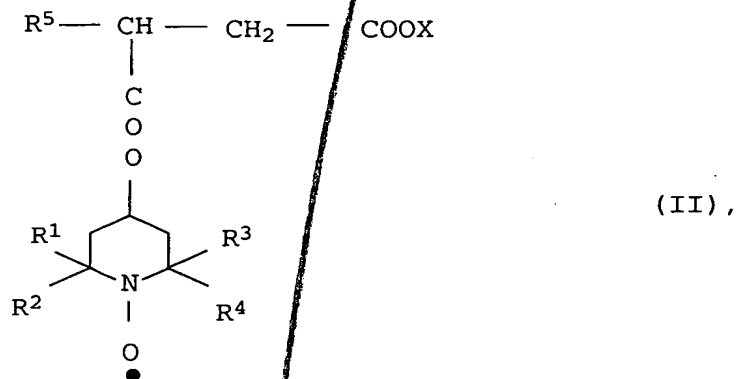
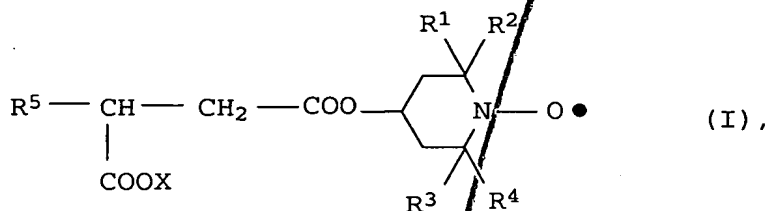
10/089065

0313 Rec'd PCT/PTO 05 APR 2002

THE FOLLOWING IS THE ENGLISH TRANSLATION OF THE  
ANNEXES TO THE INTERNATIONAL PRELIMINARY  
EXAMINATION REPORT : AMENDED SHEETS (Pages 8, 9, and 10).

We claim:

1. A process for the chemical and/or physical treatment of a mixture which contains at least one chemical compound having at least one ethylenically unsaturated group, which is carried out in the presence of at least one compound of the formulae (I) and (II)

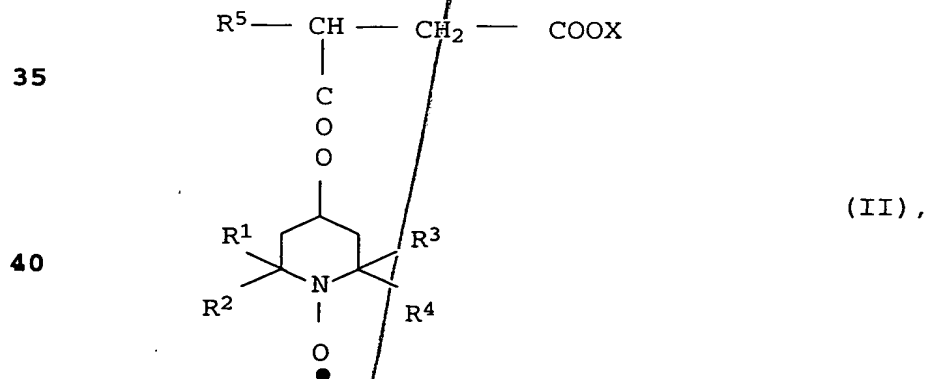
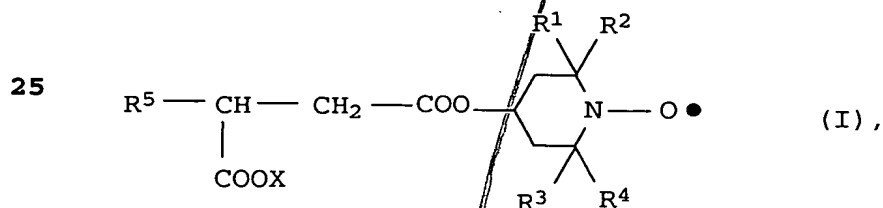


where X is H, an alkali metal and/or ammonium,  
 $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  and  $\text{R}^4$ , independently of one another, are each  $\text{C}_1$ - to  $\text{C}_4$ -alkyl and  
 $\text{R}^5$  is  $\text{C}_8$ - to  $\text{C}_{30}$ -alkyl.

2. A process as claimed in claim 1, wherein the at least one chemical compound having at least one ethylenically unsaturated group is acrylic acid, methacrylic acid, acrylonitrile, methacrylonitrile, styrene, an ester of acrylic acid and/or an ester of methacrylic acid.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, wherein the mixture to be treated is a mixture containing, as components, (meth)acrylic acid and an organic liquid having a higher boiling point than (meth)acrylic acid.

*Replaced by Article 34*

4. A process as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the mixture to be treated comprises  $\geq 95\%$  by weight of (meth)acrylic acid.
5. A process as claimed in any of claims 1 to 4, which is a rectification, extraction or absorption process.
6. A process as claimed in any of claims 1 to 5, wherein  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  and  $R^4$  are either all methyl or all ethyl.
7. A process as claimed in any of claims 1 to 6, wherein X is H.
8. A process as claimed in any of claims 1 to 7, which is carried out at from 100 to 200°C.
9. A process as claimed in any of claims 1 to 8, which is carried out at  $\leq 100$  mbar.
10. A mixture which contains at least one chemical compound having at least one ethylenically unsaturated group and at least one compound of the formulae (I) and (II)



10

where X is H, an alkali metal and/or ammonium,  
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> and R<sup>4</sup>, independently of one another, are each  
C<sub>1</sub>- to C<sub>4</sub>-alkyl and  
R<sup>5</sup> is C<sub>8</sub>- to C<sub>30</sub>-alkyl.

5

11. A mixture as claimed in claim 10, in which the at least one  
chemical compound having at least one ethylenically  
unsaturated group is selected from the group consisting of  
acrylic acid, methacrylic acid, acrylonitrile,  
10 methacrylonitrile, styrene, esters of acrylic acid and esters  
of methacrylic acid.

15

12. A mixture as claimed in claim 10 or 11, wherein R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> and  
R<sup>4</sup> are either all methyl or all ethyl.

20

25

30

35

40

45

# VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

## PCT T 3

REC'D 15 JAN 2002

### INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT



(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/050783	<b>WEITERES VORGEHEN</b> siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/09630	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 02/10/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 05/10/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07B63/04		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.  
  
☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).  
  
 Diese Anlagen umfassen insgesamt 3 Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☒ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☒ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags  24/03/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts  11.01.2002
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:   Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter  Pérez Carlön, R  Tel. Nr. +49 89 2399 8125 



# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/09630

## I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):  
**Beschreibung, Seiten:**

1-8                      ursprüngliche Fassung

### **Patentansprüche, Nr.:**

1-13                      eingegangen am                      06/09/2001    mit Schreiben vom                      05/09/2001

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
  - ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
  - ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).
3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:
- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
  - ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
  - ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
  - ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
  - ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
  - ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung,                      Seiten:
- ☐ Ansprüche,                      Nr.:
- ☐ Zeichnungen,                      Blatt:

# INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/09630

5. ☒ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

*(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).*  
**siehe Beiblatt**

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

## V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

### 1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche 1-12
	Nein: Ansprüche
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche 1-12
	Nein: Ansprüche
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche 1-12
	Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen  
**siehe Beiblatt**

## VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:  
**siehe Beiblatt**

## VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:  
**siehe Beiblatt**

**Zu Punkt I**

**Grundlage des Berichts**

1. Anspruch 13 eingegangen mit Schrift von 5.9.01 erfüllt nicht die Erfordernisse von Art. 19(2) und 34(2)(b). Das Merkmal "alkylbernsteinsäureanhydriden mit einer zahlenmittleren Molmasse..." wurde nicht in der ursprünglichen Anmeldung offenbart: einerseits könnten die "alkylbernsteinsäureanhydriden" weiter substituiert werden; andererseits, die Beschreibung auf Seite 4, zweite Paragraph, offenbart nur isolierte Beispiele von Molmasse, die nicht zu einem Intervall umwandelt werden können.
2. Dieser Bericht wird Anspruch 13 daher nicht berücksichtigen. Ansprüche 1-12 eingegangen am 6.9.01 und die ursprünglichen Ansprüche sind identisch.

**Zu Punkt V**

**Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung**

Es wird auf folgende Dokumente verwiesen:

D1: US-A-5 496 875

D2: EP-A-0 765 856

1. Dokument D1 offenbart (Spalte 8, Absatz 29) Verbindungen der Formeln (I) als Zwischenprodukte in der Synthese von stabilisierenden Verbindungen. Gemische von (I) und ungesättigte Monomeren wurden nicht offenbart.

Ansprüche 1-12 sind daher neu im Sinne von Art. 33(2) PCT.

2. Die stabilisierenden Eigenschaften von Nitroxyl-Radikalen während der chemischen und physischen Behandlung von Acrylsäure sind aus D2 bekannt. Tabelle 2 gemäß, ist die Benutzung dieser bestimmten Nitroxyl-Radikale zur Stabilisierung von Verbindungen, die ethylenisch ungesättigte Gruppe enthalten, besser als die stabilisierenden Eigenschaften von TEMPO (siehe erste und dritte

Zeilen, 19 vs. 25 Minuten).

Eine erfinderische Tätigkeit im Sinne von Art. 33(3) PCT wird daher für den Gegenstand der Ansprüche 1-12 anerkannt.

**Zu Punkt VII**

**Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung**

1. Im Widerspruch zu den Erfordernissen der Regel 5.1 a) ii) PCT werden in der Beschreibung weder der in dem Dokument D2 offenbarte einschlägige Stand der Technik noch dieses Dokument angegeben.

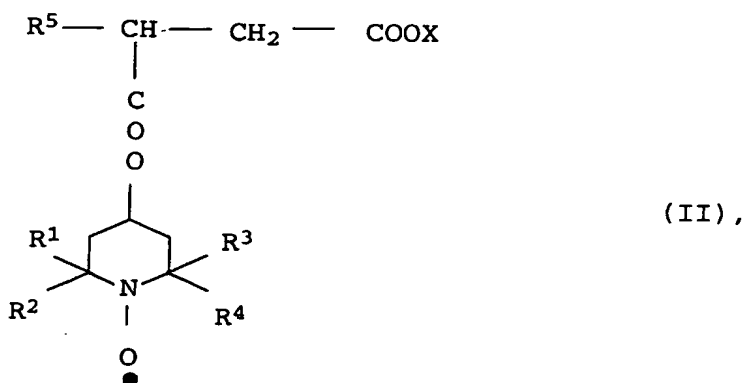
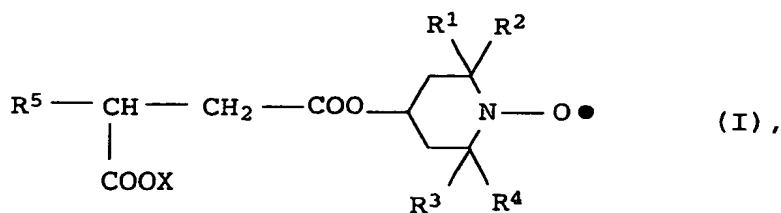
**Zu Punkt VIII**

**Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung**

1. Die Beschreibung (Beispiele und S. 4, Z. 21-27) steht im Widerspruch zu dem, was Gegenstand der Ansprüche ist: In den Formeln (I) und (II) kann R5 maximal C30-Alkyl bedeuten. Bei  $R5=C30$ , würde das entsprechende Bernsteinsäureanhydrid  $C_{34}H_{64}O_3$  sein (Molekulargewicht 496). GP 104, GP 105 und GP 106 müssen gemäß ihrem Molekulargewicht  $R5>C30$  enthalten. Es ist im Hinblick auf diesen Widerspruch nicht klar, welche Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und (II) durch die Ansprüche umfaßt werden. (Art. 6 PCT)

## Geänderte Patentansprüche

1. Verfahren der chemischen und/oder physikalischen Behandlung  
 5 von Gemischen, die wenigstens eine chemische Verbindung mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß es im Beisein von wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formeln (I), (II)



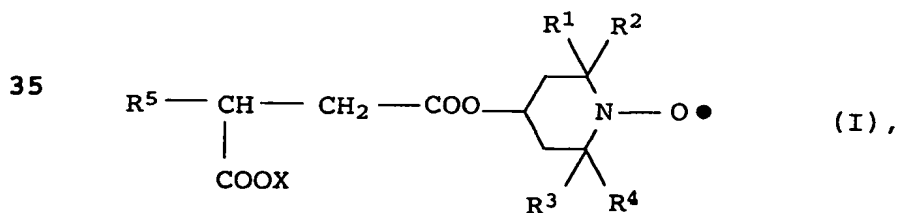
mit X = H, ein Alkalimetall und/oder Ammonium,  
 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> = unabhängig voneinander C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl  
 und R<sup>5</sup> = C<sub>8</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkyl,

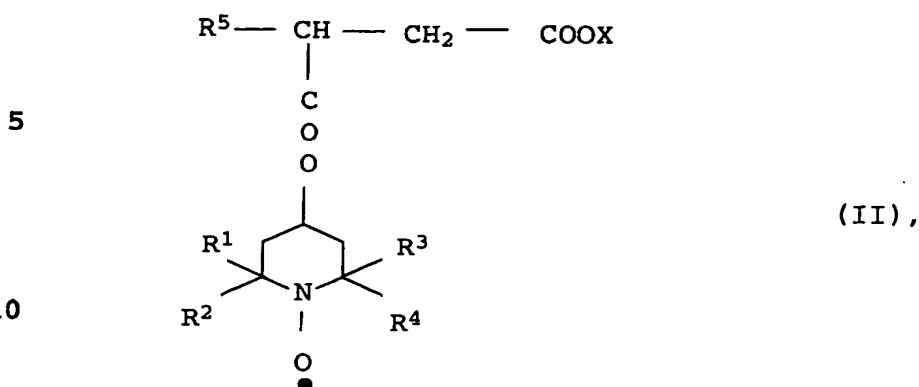
durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die  
 40 wenigstens eine chemische Verbindung mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, Methacrylnitril, Styrol, ein Ester der Acrylsäure und/oder ein Ester der Methacrylsäure ist.

## 10

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das zu behandelnde Gemisch ein (Meth)acrylsäure und eine höher als (Meth)acrylsäure siedende organische Flüssigkeit als Bestandteile enthaltendes Gemisch ist.
- 5 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das zu behandelnde Gemisch zu  $\geq 95$  Gew.-% aus (Meth)acrylsäure besteht.
- 10 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um ein Rektifikations-, Extraktions- oder Absorptionsverfahren handelt.
- 15 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $R^4$  entweder alle Methyl und/oder alle Ethyl sind.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß  $X = H$  ist.
- 20 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es bei einer Temperatur von 100 bis 200°C durchgeführt wird.
- 25 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es bei einem Druck  $\leq 100$  mbar durchgeführt wird.
- 30 10. Gemisch, das wenigstens eine chemische Verbindung mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe und wenigstens eine Verbindung der allgemeinen Formeln (I), (II)





- 15 mit X = H, ein Alkalimetall und/oder Ammonium,  
 R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> = unabhängig voneinander C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl  
 und R<sup>5</sup> = C<sub>8</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkyl,

enthält.

- 20 11. Gemisch nach Anspruch 10, bei dem die wenigstens eine chemische Verbindung mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylnitril, Methacrylnitril, Styrol, Ester der Acrylsäure und Ester der Methacrylsäure.
- 25 12. Gemisch nach Anspruch 10 oder 11, wobei R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> entweder alle Methyl und/oder alle Ethyl sind.
- 30 13. Verfahren der chemischen und/oder physikalischen Behandlung von Gemischen, die wenigstens eine chemische Verbindung mit wenigstens einer ethylenisch ungesättigten Gruppe enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß es im Beisein von wenigstens einer Verbindung durchgeführt wird, die durch Umsetzung von Alkylbernsteinsäureanhydriden mit einer zahlenmittleren Mol-
- 35 masse (M<sub>n</sub>) von 212 bis zu ca. 1400 mit 4-Hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidin-N-oxyl erhältlich ist.

40

45